

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentum

(10)

## Offenlegungsschrift 1936467

(21)

Aktenzeichen: P 19 36 467.1

(22)

Anmeldetag: 17. Juli 1969

(23)

Offenlegungstag: 10. September 1970

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: 25. Februar 1969

(33) Land: Österreich

(31) Aktenzeichen: A 1897-69

(54) Bezeichnung: Trocknungsaktive Druckträger, wie Papier, Karton, Pappe, Folien od. dgl., mit verbesserter Bedruckbarkeit

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Säum Vereinigte Papier-Industrie KG, Wien

Vertreter: Reitstötter, Dr. Dr. J.; Bünte, Dr.-Ing. W.; Patentanwälte,  
8000 München

(72) Als Erfinder benannt: Bleier, Paul Gottfried, Wien

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

COPY

PATENTANWALTE  
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER  
DR.-ING. W. BUNTE  
8 MÜNCHEN 15, HAYDNSTRASSE 3

Samum Vereinigte Papier-Industrie K.G. in Wien (Österreich)

Trocknungsaktive Druckträger, wie Papier, Karton, Pappe, Folien od.dgl., mit verbesserter Bedruckbarkeit

Bei allen Druckvorgängen (Hoch-, Flach- und Tiefdruck) muß die Druckfarbe als Flüssigkeit gleichmäßig auf den Drucküberträger (Platte, Klischee oder Zylinder) aufgetragen und von diesem auf den Druckträger, z.B. Papier, übertragen werden. Nach dem Druckvorgang muß das übertragene Bild in einen festen, gut haftenden und permanenten Film überführt werden. Auch bei der Verwendung gut fließfähiger Druckfarben ist deren möglichst rapider Übergang in die feste Form Vorbedingung für moderne, schnelllaufende Druckvorgänge. Bei dieser Verfestigung oder Trocknung laufen eine Reihe von physikalischen und chemischen Vorgängen ab, wobei die letzteren Gegenstand der beschriebenen Erfindung sind.

Der Ablauf der chemischen Trocknung von Druckfarben konnte noch nicht in allen Einzelheiten erklärt werden, im wesentlichen handelt es sich aber um eine oxydative Vernetzung, wie sie bestimmten ungesättigten trocknenden Ölen und Harzen eigen ist und wie sie bei der Firnistrocknung in der Anstrichtechnik angewendet wird. Die ablaufenden

Reaktionen werden durch Auswahl verschiedener trocknender und nichttrocknender Öle und Harze und durch Zusatz von Katalysatoren (Beschleunigern, Siccativen) gelenkt.

Es bedeutet eine Erschwerung, Druckfarbensysteme so zu formulieren, daß einerseits rasche Aushärtung gewährleistet ist, anderseits jegliche Reaktion bis zu dem Moment, in welchem die Druckfarbe auf dem Papier ist, gehemmt wird. Spätestens in dem Zeitpunkt, in dem die Druckfarbe auf dem Farbwerk der Druckmaschine dem freien Zutritt von Sauerstoff ausgesetzt ist, besteht akute Gefahr der beginnenden chemischen Trocknung. Soweit, um dies zu verhindern, Reaktionsbremsen (Inhibitoren) der Druckfarbe einverleibt sind, bedeutet dies eine mögliche Hemmung der Vernetzung am Papier.

Um die Trocknung der auf einen Druckträger übertragenen Druckfarbe zu beschleunigen, ist es beim heutigen Stand der Technik notwendig, der Druckfarbe Katalysatoren (Beschleuniger, Siccative) zuzusetzen, welche die oxidative Vernetzung von Druckfarbenkomponenten fördern.

Neben der Einarbeitung solcher Katalysatoren in die Druckfarben ist es auch bekannt, diese in einem kontinuierlichen Film unterzubringen, der eine Deckschichte auf dem Druckträger bildet.

So beschreibt die USA-Patentschrift Nr. 1,811.804 die Herstellung von Abziehbildmaterial, dessen Bedruckbarkeit der wasserquellbaren Ablöseschichte dadurch verbessert werden kann, daß über diese Quellschichte ein dünner Schutzlack gelegt wird. Dieser kontinuierliche,

möglichst porenfreie Schutzfilm wird aus organischer Lösung von Nitrozellulose und Siccativen gebildet, wobei in dem Film eine geringe Menge von Füllstoffen zur Bildung einer feinen Oberflächenrauhigkeit eingeschaltet wird.

Weiters offenbart die USA-Patentschrift Nr. 3,029.154 eine Beschichtung von ungestrichenen Papieren mit einem kontinuierlichen wasserabweisenden Film aus metallorganischen Siccativen, wie z.B. Zinkstearat, Aluminiumstearat, Kupferoleat oder Kobaltsalze von Harzsäuren, durch den die Druckfarbenverfestigung beschleunigt und die Druckqualität verbessert werden kann. Diese Patentschrift beschreibt auch, daß größere Mengen mineralischer Füllstoffe, wie z.B. Kaolin, infolge ihrer Unverträglichkeit mit den Katalysatoren die Trocknungsfunktion des Filmes unterbinden.

Im Gegensatz hiezu wurde festgestellt, daß sich diese Katalysatoren ohne Desaktivierung in z.B. kaolinhaltigen Streichmassen zur Beschichtung von Druckträgern einarbeiten lassen und beim Druckvorgang zu einer rascheren Trocknung und besseren Verfestigung der Druckfarbenfilme führen.

Ebenso konnte festgestellt werden, daß sich die Katalysatoren in bekannter Weise der Papiermasse einverleiben lassen und auf die Papierfaser fixiert werden können.

Grundgedanke der Erfindung ist daher, die bisher in einem gesonderten Deckfilm enthaltenen, die Vernetzung beginnenden Stoffe unmittelbar der Papier- oder Streichmasse einzuverleiben. Die die Trocknung fördernden Stoffe müssen gemäß der Erfindung fein dispers vorliegen.

Die Erfindung betrifft somit Druckträger, wie Papier, Karton, Pappe, Folien od.dgl. mit verbesserter Bedruckbarkeit infolge Trocknungsaktivierung, die zumindest an der zu bedruckenden Oberfläche Stoffe aufweisen, welche die Trocknung der aufgetragenen Druckfarbe begünstigen, wie z.B. metallorganische Siccative, und ist dadurch gekennzeichnet, daß der die Trocknung begünstigende Stoff, eine Komponente eines solchen Stoffes oder eine Kombination solcher Stoffe oder Komponenten in der Papiermasse oder in einem Pigmentstrich in fein disperser Form enthalten ist.

Im nachstehenden wird die Erfindung an Hand pigmentgestrichener Druckträger erläutert.

Es ist bekannt, daß die Druckereitechnik bei ihrer derzeitigen Entwicklung zur Herstellung hochwertiger Drucke, zur Tonwerttreuen Wiedergabe von Autotypien, wie zum raschen und klaglosen Druckablauf, pigmentgestrichene Papiere, Kartone und auch Folien erfordert.

Dies gründet sich auf die Tatsache, daß die Bausteine der Pigmentstriche, wie z.B. Streichton, gefällte Kreide, Satinweiß usw. eine bis um zwei Zehnerpotenzen kleinere Teilchengröße haben als die Papierfasern und daher mit der Pigmentbeschichtung jene glatte und homogene Oberfläche mit feinporösem Aufbau erreichbar ist, die Voraussetzung für hochwertige Drucke ist.

Bei solchen pigmentgestrichenen Papiere werden - der Verfahrenstechnik der Herstellung gestrichener Papier Rechnung tragend - die Siccative in Form einer phasenfremden (ölichen) Dispersion in die wässrige Pigmentstreichmasse eingearbeitet. Die Trocknungskatalysatoren werden mit Hilfe oberflächenaktiver Stoffe in der wässrigen Pigmentstreichmasse feinst verteilt; diese Dispersion wird unter Wahrung der katalytischer Aktivität durch Schutzkolloide stabilisiert und während der Trocknung des Striches im entstehenden Kapillarsystem fixiert.

09837/1840

Erst durch Benetzung mit ölichen Druckfarbenkomponenten werden die Katalysatoren aktiviert und aus der örtlichen Bindung gelöst. Dann aber wirken diese besonders infolge ihrer Feinstverteilung rasch und ausgiebig auf die trocknenden Öle und Harze der Druckfarbe ein. So ist es erstmalig möglich, die besten bisher bekannten physikalischen Vorbedingungen guter Bedruckbarkeit bei pigmentgestrichenen Druckträgern durch eine chemische Aktivierung des Druckträgers noch weiter zu steigern.

Bei den konventionellen pigmentgestrichenen Papieren besteht die erste Stufe der Druckfarbenverfestigung in dem raschen Abfiltern der leicht flüssigen Druckfarbenkomponenten; die im Sinne der Erfindung hergestellten trocknungsaktiven Papiere ergänzen diesen ersten Vorgang durch die ebenso rasch einsetzende chemische Vernetzung (Gelierung) der in der Druckfarbe enthaltenen trocknenden Öle und Harze.

Damit kommt es zu einer bisher unerreicht raschen Verfestigung des frischen Druckfarbenfilmes, wobei die festigkeitsgebenden und glanzgebenden Druckfarbenkomponenten am Ort ihrer größten Wirksamkeit fixiert werden. Dem Drucker wird es dadurch möglich, hohe Stapeln zu bauen und ein sofortiges Umschlagen für den Widerdruck vorzunehmen.

Im allgemeinen mußten bis jetzt bei raschem Druckablauf die Papiere in der Druckmaschine gestaubt werden, um die aufeinanderfolgenden druckfeuchten Bogen in der Ablage zu trennen und am "Weglegen" zu hindern.

Durch die Erfindung erübrigt sich das qualitätsmindernde Stauben, wodurch von Natur aus die Scheuerfestigkeit des Druckes verbessert wird. Darüber hinaus erhöht sich die Scheuerfestigkeit des Druckfilmes durch Entstehung von überaus zähn, mechanisch festen und gut haftenden Druckfarbenfilmen. Die verbesserte Scheuerfestigkeit ist von entscheidender Bedeutung bei Verpackungsmaterialien, wie bei bedruckten, pigmentgestrichenen Faltschachtelkartons u.dgl.

Die Aktivierung des Pigmentstriches kann nicht nur durch Einbau von Vernetzungskatalysatoren erfolgen, sondern ebenso durch Einbau von Sauerstoffgebern, wie unter normalen Verhältnissen stabile Peroxyde, die den vernetzbaren Farbenkomponenten den zur Vernetzung erforderlichen Sauerstoff in konzentrierter und wirksamer Form darbieten.

#### Beispiel 1 :

Zur Herstellung von hochwertigem Kunstdruckpapier mit eingebauter Trocknungsbeschleunigung für Buchdruck- und Offsetdruckfarben wurde der Aktivstoff in Form von Kobalt-Octoat (salzartige Verbindung von Kobalt mit 2-Äthylhexansäure) der fertigen Streichmasse für den Deckstrich zugegeben.

Holzfreies Streichrohpapier mit einem Quadratmetergewicht von 75 g $\text{m}^{-2}$  wurde in einer Glättwalzenstreichmaschine mit einer wässrigen Streichmasse von 40 - 50 % Feststoffanteil beidseitig auf 100 g $\text{m}^{-2}$  (trocken) gestrichen. Die Streichmasse bestand pigmentmäßig zu etwa gleichen Teilen aus Kalziumkarbonat, Satinweiß und englischem China Clay und bezüglich Bindemittel zu annähernd gleichen Teilen aus

Natrium-Kaseinat und einem Acrylat-Polyvinylacetat Copolymer (Handelsname: Acronal der BASF). Dieses gestrichene Papierbahn wurde neuartig in einer Glättwalzenstreichmaschine mit einem Deckstrich von 10 g/m<sup>2</sup> pro Seite verschen. Verwendet wurde eine Streichmasse von oben angegebener Zusammensetzung und Feststoffgehalt, der jedoch - bezogen auf den Feststoff - zusätzlich 0,02 % aktives Kobalt in Form von Kobalt-Octoat zugegeben wurde. Eine homogene Einarbeitung des Aktivstoffes wurde durch vorherige Verdünnung des Kobalt-Octoates mit der zehnfachen Menge von technischem Isopropylalkohol ermöglicht. Bei Einarbeitung des phasenfremden Kobalt-Octoates unter starkem Rühren separierte das Material in feinster Verteilung und wurde durch die in der Streichmasse vorhandenen Bindemittel, die auch als Schutzkolloide wirken, am Koaleszieren verhindert. Im gegebenen Falle wurde der Aktivstrich innerhalb von 7 Sekunden völlig getrocknet, bei welcher Trocknungsgeschwindigkeit erfahrungsgemäß eine teilweise Migration von phasenfremden Tröpfchenemulsionen in die oberen Strata des Deckstriches (d.h. nicht mehr als einige Mikron Abstand von der Oberfläche) vor sich geht. Das gestrichene Papier wurde auf einem 16-Walzen-Kalander bei einem Liniendruck von 160 kg/cm satiniert und in Bogen geschnitten.

Solche Bogen wurden in einer gewerblichen Druckerei im Buchdruck bei 4-4:500 Druck pro Stunde mit Autotypien im 60er Raster einfärbig (schwarz) mit einer handelsüblichen dosenreinen Druckfarbe beidseitig bedruckt. Als Vergleich wurde ein handelsübliches hochwertiges Original-Kunstdruckpapier mit gleichem Quadratmetergewicht und gleichem Strichauftrag für den gleichen Druck gewählt.

Die auf Kobalt-Octoat aktiviertem Papier ausgeführten Drucke zeigten kein Abliegen und der Stapel konnte umgehend umgeschlagen werden. Auf Staufen konnte verzichtet werden, während im Vergleichs-Kommerzdruck mit leichtem Staufen gearbeitet werden mußte. Es wurde festgestellt, daß Wegschlagzeit (Wischfestigkeit gleich nach dem Druck) verkürzt und das Durchtrocknen (Nagelprobe nach 5 und 24 Stunden) verbessert wurden. Die verwendete Druckfarbe war eine billige und langsam trocknende Akzidenzdruckfarbe.

Eine Woche nach erfolgtem Druck wurde eine vergleichende Prüfung der Scheuerfestigkeit von bedrucktem Kobalt-Octoat-behandeltem Kunstdruckpapier durchgeführt:

Nach 3 min Scheuerzeit wurde im Scheuerapparat bei einer Belastung von 1 kp und einer Rotationsgeschwindigkeit von etwa 500 Umdrehungen pro Minute ein eindeutig höherer Abriebwiderstand des Kobaltaktivierten Papiers attestiert.

#### Beispiel 2:

Die aktivierte Streichmasse wurde durch mechanisches Einarbeiten im Kneter von Mangan-Naphtenat (oder Octoat) zum Pigmentteig bei 65 % Feststoffgehalt in Anwesenheit von nicht-ionischen Netzmitteln hergestellt. Der Pigmentteig bestand zu 75 % aus Kaolin und 25 % gemahlener Kreide; der Aktiv-Mangangehalt wurde auf 0,07 %, bezogen auf Feststoff der Streichmasse, eingestellt. Die fertige Streichmasse enthielt als Bindemittel oxydativ abgebauten Stärke und eine handelsübliche Karboxylierte Styrol-Butadien Tröpfchenemulsion, im Handel erhältlich unter der Bezeichnung Dow-Latex, im Gewichtsverhältnis 1 : 2. Diese Masse wurde mit einem Melaminformaldehyd-Vorkondensat versetzt und bei einem Feststoffgehalt von 40 - 50 % auf einer Glättwalzen-

Streichmaschine auf leicht holzhältiges Streichroh-papier (Holzschliff-Faseranteil unter 15 %) bei einer Gesamtrockenzeiten von 12 Sekunden gestrichen. Sodann wurde das Papier auf einem 14-Walzen-Superkalander satiniert und in Bogen geschnitten.

Die Bogen wurden bei einer Gleichgewichtsfeuchtigkeit im Stapel von 55 % relativ, im Offsetverfahren auf einer Vier-farben-Druckmaschine im Format 78 x 122 cm bei 6.000 Druck pro Stunde ohne Bestäubung bedruckt. Die Druckvorlage ent-hielt teilweise sehr schwere Flächen, d.h. Flächen mit übereinanderliegenden Rasterpunkten aller vier Farben. Die Farbreihenfolge war schwarz - blau - rot - gelb. In der Ablage wurden Stapel von über 5.000 Bogen gebildet, ohne daß ein Abliegen eintrat.

eingesetzten.

Bei einem vergleichsweise/gestrichenen Papier ohne Mangan-Aktivierung konnte bei starker Belastung ohne Bestauben nicht zufriedenstellend gedruckt werden. Der Drucker stellte fest, daß das Mangan-aktivierte Papier im Verlaufe einer kurzen Frist ein wesentlich rascheres Aufrocknen der Farben zeigte. In einem Abriebtestgerät wurde eine sehr hohe Schäuerfestigkeit festgestellt.

### Beispiel 3:

Einer konventionellen Streichmasse, bestehend aus

- ca. 40 % Streichton
- 20 % Satinweiß und
- 20 % gefällter Kreide
- 12 % Kunststoffbinder
- 8 % Kasein in Form von Kaseinat

wurde auf je 100 Teile Streichmasse 2 Teile modifiziertes Kalziumstearat eingebaut. Diese Modifizierung des Kalzium-

stearats wurde dadurch vorgenommen, daß 11 molare Prozente von Kalzium (zugegeben in Form von Chlorid) durch Kobalt (zugegeben in Form von Sulfat) ersetzt wurden.

Ein Streichrohpapier mit einem Quadratmetergewicht von 60 g wurde auf beiden Seiten mit je  $25 \text{ g/m}^2$  (trocken) mit der angegebenen Streichmasse gestrichen und getrocknet. Die auf hohen Glanz satinierter Papierbahn wurde auf einer Rollenoffset-Druckmaschine mit vier Farbwörken bei einer Druckgeschwindigkeit von 18.000 Druck pro Stunde beidseitig bedruckt, gefalzt und geschnitten. Während bei Vergleichspapier, das keine trocknungsaktiven Stoffe enthielt, die Trocknungstemperatur auf  $320^\circ \text{C}$  eingestellt werden mußte, konnte man sich bei diesem trocknungsaktiven Papier mit einer Trocknungstemperatur von  $245^\circ \text{C}$  begnügen.

Bekanntlich neigen Papiere mit starker Pigmentbeschichtung in der Verarbeitung bei modernen schnellaufenden Rollenoffset-Druckmaschinen mit Gastrocknung zur Bildung von Blasen im Bereich von stark Druckfarben-tragenden Flächen. Durch die Reduktion der Ofentemperatur wird bei geringerer thermischer Beanspruchung des Papiers die Gefahr der Blasenbildung verringert, ohne den guten Glanz und die hohe Wischfestigkeit des fertigen Druckes zu beeinträchtigen.

Als Druckträger kommen alle Arten von Pigment-gestrichenem Papier, Karton, Pappe und Folien in Betracht. Die Beschichtungen können jeden Stoff enthalten, welcher die Trocknung der aufgetragenen Farbe begünstigt. Es genügt auch, wenn eine Komponente dieses Stoffes in der Druckoberfläche und die andere in der Druckfarbe vorhanden ist, desgleichen können Kombinationen solcher Stoffe oder Komponenten verwendet werden. Bevorzugt sollen diese Stoffe im Druckträger

in einem nichtpolaren Medium in einer ölichen Phase vorliegen."

Als Streichmasse kommen die üblichen Zusammensetzungen in Betracht. Es erweist sich als vorteilhaft, wenn in die gegentlich eingesetzten Metallseifen (z.B. Stearate) stark trocknungsaktive Stoffe eingebaut werden. z.B. kann an Stelle eines Kalziumstearates ein Kalzium-Mangan-Stearat verwendet werden.

Der chemisch bedingte Trocknungsvorgang beginnt mit der Berührung zwischen Druckfarbe und trocknungsaktivierter Druckträger, weshalb die Druckfarbe in ihrer Zusammensetzung vereinfacht werden kann, indem sie nun Beschleuniger und Inhibitoren nicht mehr in dem ausgewogenen Maße enthalten muß. Es kann auf andere Eigenschaften der Druckfarbe, wie Stabilität, Fließfähigkeit, Affinität zum Druckträger, Intensität der Farbe, chemische Eigenschaften usw. mehr als bisher Rücksicht genommen werden. Bei Verwendung einer Druckfarbe, die oxydative Trockenstoffe nicht mehr oder nur in geringerem Maße eingebaut enthält, besteht keine Gefahr, daß die Druckfarbe bei vorübergehendem Stillstand der Druckmaschine zu trocknen beginnt. Andererseits kann die Wirkung der in den Druckträger eingebauten trocknungsaktiven Stoffe durch die in den Druckfarben vorhandenen metallorganischen Salzen verstärkt und ergänzt werden. Auf diese Weise kann unter Umständen eine Gesamtwirkung erreicht werden, die durch Einarbeitung der Katalysatoren allein in den Druckträger oder allein in die Druckfarbe nicht erreichbar ist.

BAD ORIGINAL

Günstig für die Anwendung der beschriebenen Erfindung sind insbesondere Papiere, die mittels mehrfachem Pigmentstrich veredelt werden. Bei diesen gelingt es, die aktive Substanz des Siccativs in der obersten Schichte zu konzentrieren. Infolge von besonderer Glätte und mikroporösem Aufbau des Pigmentstriches können solche Papiere mit dünnen Druckfarbenfilmen bei höchster Druckqualität bedruckt werden, welche Filme sich für die Durchhärtung besonders gut eignen.

Die Erfindung ist jedoch nicht auf pigmentgestrichene Druckträger beschränkt. Die erwähnten Stoffe können bei der Papierherstellung entweder dem Faserstoff, der Masseleimung oder der Oberflächenleimung zugesetzt werden. Sie können z.B. in der Maschinbütte vor dem Stoffauflauf der Papiermaschine oder der Leimpressenflüssigkeit vor der Leimpresso beigegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Druckträger eignen sich für jedes Druckverfahren.

## Patentansprüche:

1. Druckträger, wie Papier, Karton, Pappe, Folien od.dgl., mit verbesserter Bedruckbarkeit infolge trocknungsaktiver Wirksamkeit, die zumindest an der dem Druck ausgesetzten Oberfläche Stoffe aufweisen, welche die Trocknung der aufgetragenen Druckfarbe begünstigen, wie z.B. metallorganische Siccative, dadurch gekennzeichnet, daß der die Trocknung begünstigende Stoff, eine Komponente eines solchen Stoffes oder eine Kombination solcher Stoffe oder Komponenten in der Papiermasse oder in einem Pigmentstrich in fein disperser Form enthalten ist.
2. Druckträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der die Trocknung begünstigende Stoff Geber von aktivem Sauerstoff, wie z.B. unter normalen Verhältnissen stabile Peroxyde, ist.
3. Druckträger nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest einseitig mehrfach bestrichen sind und der die Trocknung begünstigende Stoff im außen liegenden Pigmentstrich enthalten ist.
4. Druckträger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der die Trocknung begünstigende Stoff in einer ölichen Phase feinst verteilt vorliegt.